

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007368769

WPI Acc No: 1988-002704/198801

XRAM Acc No: C88-001184

**Silane modified butadiene type polymer used for surface treating agent**

-  
comprises butadiene type polymer of mercaptoalkyl gp. contg. alkyl alkoxy

silane gp. bonded to unsatd. bond of butadiene type polymer

Patent Assignee: NIPPON SODA CO (NIPS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62265301	A	19871118	JP 86107893	A	19860512	198801 B

Priority Applications (No Type Date): JP 86107893 A 19860512

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62265301	A		12		

Abstract (Basic): JP 62265301 A

Silane modified butadiene type polymer comprises 0.1-1.5 mol to mol. wt. 500 of butadiene type polymer of mercaptoalkyl gp. contg. alkyl alkoxy silane gp. of formula (I) bonded to unsatd. bond of butadiene type polymer with number average mol. wt. of 500-6000. In (I), R1 = alkylene; R2 = alkyl; R3 = lower alkyl (R2 and R3 are the same or different; m = 0 or 1; n = 2 or 3, and m+n = 3.

Specifically the mercaptoalkyl contg. alkyl alkoxy silane gp. is

gamma-mercaptopropyl trimethoxysilane, delta-mercaptopropyl trimethoxysilane, gamma-mercaptopropyl triethoxysilane, delta-mercaptopropyl, triethoxysilane, gamma-mercaptopropyl methyltrimethoxysilane, etc..

USE/ADVANTAGE - The silane modified butadiene type polymer is used as surface treating agent, which improves compounding or lamination of a polymeric system or processability of paint and physical properties of paint. It improves processability and tensile, impact, bending and adhesive strength, etc..

0/0

Title Terms: SILANE; MODIFIED; BUTADIENE; TYPE; POLYMER; SURFACE; TREAT;

AGENT; COMPRISE; BUTADIENE; TYPE; POLYMER; MERCAPTOALKYL; GROUP; CONTAIN;

ALKYL; ALKOXY; SILANE; GROUP; BOND; UNSATURATED; BOND; BUTADIENE; TYPE;

POLYMER

Derwent Class: A12; G02

International Patent Class (Additional): C08C-019/26; C09C-003/10

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M01B; A10-E22A; A10-E24; G02-A02D1; G02-A03

Plasdoc Codes (KS): 0202 0203 0222 0228 0231 1093 1094 2001 2022 2198  
2202

2207 2307 2585 2617 2632 2635 3252 2718 2792

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 03& 034 04- 05- 117 122 229 231 24- 250 303 311 359 477 54&  
546

551 556 567 570 573 575 583 589 597 600 656 688 724

?

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-265301

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月18日

C 08 C 19/26

MHU

7167-4J

C 09 C 3/10

PBX

A-7102-4J

1 0 1

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 シラン変性ブタジエン系重合体及び該重合体を用いた表面処理剤

⑯ 特 願 昭61-107893

⑰ 出 願 昭61(1986)5月12日

⑱ 発 明 者 佐 藤 正 之 東京都世田谷区代田2丁目12番13号

⑱ 発 明 者 森 厚 千葉市若松町201-181

⑲ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 横山 吉美

明 細 書

n は 2 又は 3、但し m + n = 3 である。

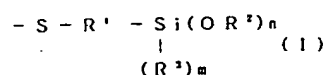
## 1. 発明の名称

シラン変性ブタジエン系重合体及び

該重合体を用いた表面処理剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) 数平均分子量が500～6000のブタジエン系重合体の不飽和結合に結合した下記の一般式(1)で示されるメルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基を、ブタジエン系重合体の分子量500当たり0.1～1.5モル有してなるシラン変性ブタジエン系重合体。



(式中、R<sup>1</sup> はアルキレン基、各 R<sup>2</sup> は同種又は異種のアルキル基及び R<sup>3</sup> は低級アルキル基を示す。R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は同一又は異なってもよい。m は 0 又は 1、

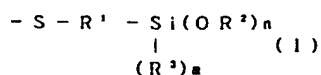
(2) メルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基の R<sup>1</sup> が炭素数 1～4 のアルキレン基である特許請求の範囲第 1 項記載のシラン変性ブタジエン系重合体。

(3) メルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基の各 R<sup>2</sup> が同種又は異種の炭素数 1～8 のアルキル基である特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のシラン変性ブタジエン系重合体。

(4) ブタジエン系重合体がブタジエン単位を 50 重量%以上含有する特許請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載のシラン変性ブタジエン系重合体。

(5) 数平均分子量が500～6000のブタジエン系重合体の不飽和結合に結合した下記の一般式(1)で示されるメルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基を、ブタジ

エン系重合体の分子量500当たり0.1～1.5モル有してなるシラン変性ブタジエン系重合体を用いることを特徴とする表面処理剤。



(式中、 $R^1$  はアルキレン基、各  $R^2$  は同種又は異種のアルキレン基及び  $R^3$  は低級アルキル基を示す。 $R^2$  及び  $R^3$  は同一又は異なっているもよい。 $m$  は0又は1、 $n$  は2又は3、但し  $m+n=3$  である。)

(6) メルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基の  $R^1$  が炭素数1～4のアルキレン基である特許請求の範囲第5項記載の表面処理剤。

(7) メルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基の各  $R^2$  が同種又は異種の炭素数1～8のアルキル基である特許請求の範囲第

#### 〔従来の技術〕

従来、高分子製品に対する性能改善の要求として耐熱性の向上、寸法安定性の改善、増量による価格低下などがあり、これらの目的のために充填剤の使用が行われている。

しかしながら、充填剤と複合した高分子系は、一面において、物性の低下及び加工性の低下を起こしたり、無機充填剤の表面は通常親水性であるので親油性の高分子との親和性が乏しく、分散性が良くなかった。

このような充填剤複合時の諸欠点を改善するため、シラン系やチタン系のカップリング剤を用いることによって充填剤の表面を処理することは公知である。

一方、シラン系やチタン系カップリング剤の他に、ポリブタジエンカルボン酸が表面処理剤として使われていることも公知である。

特開昭53-147743号公報、特開昭55-13791号公報に於いては、ポリブタジ

エン系又は第6項記載の表面処理剤。

(8) ブタジエン系重合体がブタジエン単位を50重量%以上含有する特許請求の範囲第5項ないし第7項のいずれかに記載の表面処理剤。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、シラン変性ブタジエン系重合体及びそれを用いた表面処理剤、即ち、高分子系と複合させて用いる充填剤または高分子系と貼合わせ若しくは塗装して用いる物体の表面処理剤に関する。

該表面処理剤により処理された充填剤と複合させて得られる、加工性に優れ、かつ物性の良好な複合高分子系は、構造材料、絶縁材料、接着剤あるいは塗料として用いられ、また該表面処理剤により処理された固体は、表面に対する接着性および塗装性に富むため、貼合わせ等による複合材および被塗装剤として好適に使用され、広く産業上に利用される。

シカルボン酸により処理された充填剤をSBR、EPR等のゴムの補強剤とすることにより、ポリブタジエンカルボン酸を使用しない場合に比較して、これらのゴムの機械的強度(例えば引張り特性及び引張強度)が向上することが述べられている。

又、第1回高分子表面研究会講座講演要旨集1984年9月10日第15頁に於いては、マレイニ化ポリブタジエンやポリブタジエンカルボン酸により処理された充填剤をPEやPPの補強剤とすることにより、処理しない充填剤を用いた場合に比較してこれらのPEやPPの機械的特性(引張強度、伸び、弾性率)が向上することが述べられている。

##### 〔発明が解決しようとする問題点〕

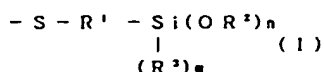
前出の先行技術に於いては、高分子系にポリブタジエンカルボン酸等で処理した充填剤を充填した場合、或いは基体に高分子系をはり合わせ若しくは塗布して使用する場合、該高分子-充填剤

複合系、接着系、コーティング系の機械的特性、若しくは接着特性は未だ低く、満足でない上に耐水性、耐湿性が悪い、等の欠点があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、前出の諸問題を克服すべく、充填剤或いは基体の表面処理剤に関し鋭意検討を重ねた結果、特定のアルキルアルコキシシラン化合物とブタジエン系重合体とを反応させて得たシラン変性ブタジエン系重合体が極めて優れた効果のあることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、数平均分子量が500～6000のブタジエン系重合体の不飽和結合に結合した下記的一般式(1)で示されるメルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基を、ブタジエン系重合体の分子量500当たり0.1～1.5モル有してなるシラン変性ブタジエン系重合体及び該重合体を用いた表面処理剤である。



具体的には、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\delta$ -メルカプトブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\delta$ -メルカプトブチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメキシシランなどが挙げられる。

シラン変性ブタジエン系重合体中に存在する複数のメルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基の各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $m$ 及び $n$ は同一でも又異なっているもよい。

上記メルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基は、ブタジエン系重合体の分子量500当たり0.1～1.5モル、好ましくは0.5～1.0モル含有されており、0.1モル未満又は1.5モルを越えると表面処理剤としての効果は低下する。

本発明に用いられるブタジエン系重合体は、数平均分子量が500～6000のブタジエン単独重合体又は共重合体である。

ブタジエン共重合体を用いる場合は、構成単

(式中、 $R^1$ はアルキレン基、各 $R^2$ は同種又は異種のアルキル基及び $R^3$ は低級アルキル基を示す。 $R^2$ 及び $R^3$ は同一又は異なっているもよい。 $m$ は0又は1、 $n$ は2又は3、但し $m+n=3$ である。)

以下、本発明を詳細に説明する。

上記一般式(1)で示されるメルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン基において、 $R^1$ はアルキレン基で特に限定はないが、好適には炭素数1～4のアルキレン基、即ち、メチレン、エチレン、プロピレン又はブチレン基、各 $R^2$ は同種又は異種のアルキル基で特に限定はないが、好適には炭素数1～8のアルキル基、即ち、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル又はオクチル基並びに $R^3$ は低級アルキル基、好適にはメチル又はエチル基であり、この内、 $R^2$ と $R^3$ は同一又は異なっているもよい。又、 $m$ は0又は1、 $n$ は2又は3、但し $m+n=3$ である。

量体のうちブタジエンは50重量%以上であることが好ましい。ブタジエンが50重量%未満では、表面処理剤として使用した場合には充填剤複合高分子系の物性が顕著には改良されない。ブタジエン共重合体に用いられるブタジエン以外の単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、イソブレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、メチルビニルケトンなどがある。尚、ブタジエン系重合体において、 $\text{—COOH}$ 、 $\text{—OH}$ 、 $\text{—CN}$ などの官能基はブタジエン以外の単量体として有するのみならず、ブタジエン成分に結合したものであってもよい。

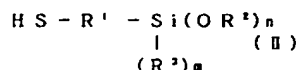
本発明に好適なブタジエン系重合体を以下に具体的に示すと、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、1,2-及び1,4-結合を有するポリブタジエン、両末端又は片末端に $\text{—COOH}$ 又は $\text{—OH}$ を有する1,2-及び1,4-結合を有するポリブタジエン、ブタジエン単位を50重量%以上含有するブタジエン・スチレン共重合体、ブ

タジエン・イソブレン共重合体、ブタジエン・α-メチルスチレン共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、ブタジエン・メチルビニルケトン共重合体、ブタジエン・アクリル酸メチル共重合体などがある。これらのブタジエン系重合体は単独で用いてもよいし、併用してもよい。

ブタジエン系重合体の数平均分子量は500～6000である。分子量が500未満であると、表面処理剤として用いた場合には、充填剤複合高分子系の加工性（特にメルトインデックス）は改良されるが、物性（特に成形物の引張強度、衝撃強度、伸び等）が改良されない。他方、分子量が6000を越えると、高粘度のため、表面処理剤として用いた場合、充填剤の処理が困難となる。

次に、本発明に係るシラン変性ブタジエン系重合体の製造方法を示す。

前記ブタジエン系重合体と一般式(Ⅱ)



体を表面処理剤として用いる場合の使用方法を示す。

本発明の表面処理剤は単独混合系で又は他の表面処理剤（たとえば、チタンカップリング剤、有機カルボン酸、有機リン酸など）の一部と本発明の目的を損なわない範囲内で併用して用いることも可能であり、これらの表面処理剤を用いて充填剤を処理する方法の例としては、

- i) 充填剤を攪拌しつつ、表面処理剤或いはその溶液を滴下または噴霧することにより充填剤に反応せしめた後に乾燥する方法
  - ii) 充填剤を表面処理剤の溶液中に浸漬せしめた後に乾燥する方法
  - iii) 充填剤と表面処理剤とを樹脂媒質に混合する方法
  - iv) 表面処理剤を反応性の官能基を有しない樹脂媒質例えば可塑剤などに予め加えておいた後充填剤を混合せしめる方法
- などが用いられ、その使用法は特に制限される

（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $m$ 及び $n$ は一般

式(Ⅰ)で定義したものと同一)

で示されるメルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシランとを、通常、溶媒の存在下、40～120℃で反応させることにより、ブタジエン系重合体の不飽和結合にメルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシランの-SHが付加する。

上記反応を行う場合、原料の配合比はブタジエン系重合体の分子量500当たり、メルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシランを0.1～1.5モル、好ましくは0.5～1.0モル使用する。

反応に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサンなどのブタジエン系重合体及びメルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシランを溶解することのできるものが用いられ、その使用量はブタジエン系重合体100重量部に対して約50～500重量部である。

次に、本発明のシラン変性ブタジエン系重合

ものではない。

これらの表面処理剤の使用量は、充填剤100重量部に対して0.1ないし10重量部、好ましくは1～5重量部である。0.1重量部以下ではその効果は小さく、また10重量部以上加えても期待される程の効果の増加は認められないがこれは本発明の範囲を制限するものではない。

前記表面処理剤を用いて処理する充填剤としては、佐藤弘三著：“充てん高分子の物性”、第8頁及び9頁、理工出版社（1978）に示される如く、「高分子材料の単価を低減し、加工性及び物理的性質を改善し、色彩効果を付与する等の目的のために高分子材料に添加される比較的不活性な固体物質」である。尚、同書の第9頁にある如く「塗料工業で称されている顔料および体質顔料」を含むものであり、これら充填剤として、例えば炭酸カルシウム、カオリン、クレイ、マイカ、タルク、ウォラストナイト、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、酸化鉄、硫酸カルシウム、硫酸バリ

ウム、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維などの無機化合物；アルミニウム、ニッケル、亜鉛などの金属粉末；セルロース、木粉、紙、合成及び天然繊維、ポリアミドなどの有機化合物である。

又、基体を表面処理剤で処理する場合には、基体を表面処理剤の溶液（表面処理剤の濃度は通常1～10%）中に浸漬せしめた後に乾燥する方法などがある。表面処理剤の対象となる基体としては金属板、セラミック板等の有型物である。

又本発明者等の検討によって、本発明の表面処理剤が有効に作用する高分子系の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレンの如きポリオレフィン樹脂；ABS、ゴム類（ポリブタジエン、SBR、NR、EPDM）の如き不飽和結合を有する高分子；ジアリルフタレート樹脂及びマレイミド樹脂等であるが、これらは本発明の実施の態様を制限するものではない。

その使用形態は成型品、塗装或いは接着層形成等各種の用途に幅広く適用できる。

b) 本発明に係るシラン変性ブタジエン系重合体からなる表面処理剤は、分子内に分子の最大なブタジエン系重合体鎖を有する。現在公知のシラン化合物は加水分解基及びSi原子を含めて332の分子量を持つものが最大の分子であるが、それに対して、本発明に係る表面処理剤は、分子中のブタジエン系重合体鎖が少なくとも500、好ましくは800以上の分子量を有するものである。

粒子の分散状態がその機能性を決める重要な因子であることが多いが、その場合、最適な粒子分散助剤はできるだけ分子量の大きな線状高分子であった方が高分子マトリックスとの相互作用が大きいと推察される。

c) 本発明の表面処理剤は、ブタジエン系重合体鎖を有し、これは数多くの不飽和結合を有するため、通常の状態に於いては安定でありながら、高分子との混練に伴うメカノケミカル反応、或いは加工に伴う加熱、或いはイオ

(作用)

本発明において、シラン変性ブタジエン系重合体からなる表面処理剤を高分子及び充填剤と複合せしめた場合、又は基体に対し接着もしくは塗装した場合に有効なる理由としては、次の諸事項によることが推察される。

a) 一般に充填剤および基体表面は酸化皮膜あるいは水分等の汚染物により汚染されており、これは表面の濡れを減少させ接着性を低下させる原因となることが多く、また大気中においては水分が結合し、この結合水は加熱しても除去困難であるといわれ、このことは接着性の低下を招き、またこれらの水分は樹脂マトリックスと充填剤の界面破壊の原因となる。

また、吸着水および付着水が凝集性や流動現象、すなわち、加工性を左右させる。而して本発明の表面処理剤は該水分と反応して水分を除去すると同時に、充填剤又は基体面と結合するものと考えられる。

ウ、チウラム若しくは過酸化物等のいわゆる加硫剤による架橋反応により、高分子マトリックスと化学結合を行わしめることが可能であり、以って物性の向上を図り得ることが可能であると推察される。

かくして、本発明に係る表面処理剤を以って充填剤又は基体表面を処理して高分子と複合させるか、若しくは高分子に配合して充填剤若しくは基体と複合させるときは、ブタジエン系重合体に結合しているシラン化合物のOR基は充填剤及び基体表面の吸着水およびOH基と反応して、充填剤若しくは基体と結合し、ブタジエン系重合体鎖は高分子側に配向して親和性の改善或いは化学結合により高分子系と結合し、併せて加工性の改善と物性の向上が同時に得られる。

(実施例)

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は何等これらの実施例に限定されるものでない。尚、例中の部及び%は重量部及び

重量%を示す。

## 実施例 1

攪拌装置、温度計および滴下装置を備えた反応フラスコ中に、ポリブタジエン（日本曹達社製、数平均分子量1050、1,2-ビニル90%、1,4-トランス10%）の50%ベンゼン溶液2100gを入れ、次いでγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン392gを攪拌しながら徐々に加えて、80°~100℃で2時間反応を行った。次に20°~40℃に保持しながら減圧下で揮発性成分を除去し、淡黄色透明で粘稠な液体〔I〕を得た。このものはGPCによる分析の結果平均分子量は1500、粘度は860 Poise（25℃）であり、また重量法によるSiO<sub>2</sub>の定量分析の結果、Si含量は3.9%であった。その結果、ポリブタジエンの分子量500当たりγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランが0.92モル結合している事を確認した。尚、原料、原料仕込割合および合成物の諸特性を第1表にまとめて示す。

## 実施例 2 ~ 6

実施例1と同様な反応容器を用い、第1表に示す各種ブタジエン系重合体およびメルカプトアルキル含有アルキルアルコキシシラン化合物の組合わせて実施例1に準じて試料合成物〔Ⅱ〕~〔Ⅳ〕を得た。尚、これらの原料、原料仕込割合、および合成物の諸特性を第1表にまとめて示す。

第 1 表

合 成 物 試 料 記 号	原 料			原料仕込割合 (g)			反 応 温度 (℃) × 時間 (hr)	減 圧 処 理 温度 (℃) × 時間 (hr)	合 成 物 特 性					
	ブタジエン系 重 合 体 (A)	アルキル アルコキシシラン (B)	溶 媒 (C)	(A)	(B)	(C)			外 観	粘 度 (P、25℃)	分子重	Siの含有量 (%)	カチオン系重合体分子量 500当りのSi基モル数	
実施例 1	(I)	ポリブタジエン <sup>①</sup>	γ-メトカプトプロピル トリメトキシシラン	ベンゼン	1,050	392	1,050	80~100 × 2	20~40 × 2	淡黄色 透明 粘稠	860	1,500	3.9	0.92
実施例 2	(II)	ポリブタジエン ジカルボン酸 <sup>②</sup>	γ-メトカプトプロピル メチルジメトキシシラン	-	1,540	360	1,540	80~100 × 3	-	黄色 透明 粘稠	2,050	1,900	2.9	0.64
実施例 3	(III)	ポリブタジエン グリコール <sup>③</sup>	γ-メトカプトプロピル トリメトキシシラン	-	2,800	588	2,800	80~100 × 2	-	-	8,800	3,400	2.5	0.54
実施例 4	(IV)	ブタジエン・ アクリロニトリル 共重合体 <sup>④</sup>	γ-メトカプトプロピル トリメトキシシラン	-	3,500	952	3,400	80~100 × 3	-	-	18,000	4,500	2.5	0.56
実施例 5	(V)	ポリブタジエン <sup>⑤</sup>	γ-メトカプトプロピル トリメトキシシラン	-	1,700	476	1,700	80~100 × 4	-	-	3,200	2,200	2.6	0.58
実施例 6	(VI)	ブタジエン・ スチレン共ポリ マー <sup>⑥</sup>	δ-メトカプトブチル トリメトキシシラン	-	4,500	1,260	4,500	80~100 × 3	-	-	32,000	5,800	2.9	0.67

- ① ポリブタジエン<sup>①</sup> : 日本曹達社製 Mn=1050、1,2-ビニル 90%、1,4-トランス 10% (実施例1)  
 ポリブタジエンカルボン酸<sup>②</sup> : 日本曹達社製 Mn=1540、AV=56、1,2-ビニル 90%、1,4-トランス 10% (実施例2)  
 ポリブタジエングリコール<sup>③</sup> : アーコ社製 Mn=2800、OHV=42.1、1,2-ビニル 20%、1,4-シス 20%、1,4-トランス 60% (実施例3)  
 ブタジエン・アクリロニトリル : B.F. Goodrich社製 Mn=3500、カルボキシル基 2.40%、アクリロニトリル 27%、  
 コポリマー<sup>④</sup> : 1,4-トランス : 1,4-シス : 1,2-ビニル = 5 : 2 : 2 (実施例4)  
 ポリブタジエン<sup>⑤</sup> : 住友化学社製 Mn=1700、1,4-シス 75%、1,4-トランス及び1,2-ビニル 25% (実施例5)  
 ブタジエン・スチレン : 日本曹達社製 Mn=4500、スチレン 30%、1,2-ビニル : 1,4-トランス = 9 : 1 (実施例6)  
 コポリマー<sup>⑥</sup> :  
 γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン : Mw=196  
 γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン : Mw=180  
 γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン : Mw=238  
 δ-メルカプトブチルトリメトキシシラン : Mw=210



実施例 7

5 l のヘンシェルミキサーに炭酸カルシウム（白石工業製）を 1 kg 仕込んで混合攪拌しつつ、実施例 1～6 で得られた本発明の各種シラン変性ブタジエン系重合体（I）～（IV）をトルエンにより希釈した 10% 溶液 100 g を 30 分間にわたり添加し、更に約 30 分間混合攪拌した後、取り出して 60℃ で 1 昼夜乾燥した。かくして処理された炭酸カルシウムを各種樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、ゴム及び ABS）と各々第 2 表に示す割合にて次の所定の加工条件でロール混練した後成型して得た成型物の物性試験を行い、その結果を第 2 表に示す。

また、比較例としてシランカップリング剤、チタンカップリング剤、ポリブタジエンカルボン酸及び無処理系についても同様に試験を行い、その結果を第 2 表に示す。

（加工条件）

ポリエチレン樹脂：

ロール温度 200～210℃ で ABS 樹脂を約 5 分間練り、次いでシラン変性ブタジエン系重合体で処理又は無処理の炭酸カルシウムを加えて 10 分間混練し、40～50 kg/cm<sup>2</sup> にて 230℃ × 5 分間プレスして成型

ロール温度 110～120℃ でポリエチレン樹脂を約 4 分間練り、次いでシラン変性ブタジエン系重合体で処理又は無処理の炭酸カルシウムを加えて 10 分間混練し、40～50 kg/cm<sup>2</sup> にて 130℃ × 3 分間プレスして成型

ポリプロピレン樹脂：

ロール温度 165～175℃ でポリプロピレン樹脂を約 5 分間練り、次いでシラン変性ブタジエン系重合体で処理又は無処理の炭酸カルシウムを加えて 10 分間混練し、40～50 kg/cm<sup>2</sup> にて 200℃ × 3 分間プレスして成型

ゴ ム：

ロール温度 170～180℃ でゴムとその他の添加物を加えて約 10 分間練り、次いでシラン変性ブタジエン系重合体で処理又は無処理の炭酸カルシウムを加えて 10 分間混練し、40～50 kg/cm<sup>2</sup> にて 190℃ × 5 分間プレスして成型

ABS：

第 2 表

試 験 No.	出 脂	充 填 剤	表 面 処 理 剤		物 性			加 工 性
			シ ラ ン 変 性 ブタジエン系重合体 他	使 用 量 (対 充 填 剤 不揮発分重量%)	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	破断伸び (%)	メルトインデックス (g/10分)
本 発 明 例	1	炭 酸 カルシウム 100 部	(I)	1.0	138	4.7	17	1.6
	2		(I)	1.0	128	4.3	15	—
	3		(II)	1.0	131	4.9	16	1.9
	4		(III)	1.0	129	5.2	16	1.7
	5		(IV)	1.0	132	5.1	13	1.5
	6		(V)	1.0	129	5.3	12	1.6
	7		(VI)	1.0	130	4.9	14	1.3
比 較 例	8	ポリエチレン 100 部	無 添 加	—	117	3.8	10	0.8
	9		シ ラ ン (A)	1.0	102	4.0	10	1.3
	10		シ ラ ン (A)	1.0	92	3.9	10	—
	11		シ ラ ン (C)	1.0	100	3.9	10	1.2
	12		ポリブタジエンカルボン酸	1.0	96	3.8	10	1.4
本 発 明 例	13	ポ リ プロピレン 100 部	(I)	1.0	292	3.1	44	4.8
	14		(II)	1.0	305	2.9	43	5.2
	15		(II)	1.0	311	2.7	44	8.2
	16		(II)	1.0	298	2.8	40	—
	17		(IV)	1.0	299	3.2	42	4.9
	18		(V)	1.0	315	3.5	44	5.0
	19		(VI)	1.0	288	2.7	45	5.1
比 較 例	20	ポリブタジエンカルボン酸 "	無 添 加	—	265	2.5	50	4.6
	21		シ ラ ン (A)	1.0	285	2.5	25	4.9
	22		シ ラ ン (A)	1.0	270	2.3	25	—
	23		ポリブタジエンカルボン酸	1.0	266	2.5	55	4.8
	24		"	1.0	272	2.3	40	4.2

第 2 表 (続き)

試 験 No.	出 脂	充 填 剤	表 面 処 理 剤		物 性			加 工 性
			シ ラ ン 変 性 ブタジエン系重合体 他	使 用 量 (対 充 填 剤 不揮発分重量%)	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	破断伸び (%)	メルトインデックス (g/10分)
本 発 明 例	25	ゴ ム 100 部	(I)	1.0	95	—	—	—
	26		(II)	1.0	130	—	—	—
	27		(III)	1.0	152	—	—	—
	28		(IV)	1.0	147	—	—	—
	29		(V)	1.0	152	—	—	—
	30		(VI)	1.0	132	—	—	—
比 較 例	31	ABS 100 部	無 添 加	—	38	—	—	—
	32		シ ラ ン (B)	1.0	85	—	—	—
	33		シ ラ ン (D)	1.0	82	—	—	—
	34		ポリブタジエンカルボン酸	1.0	62	—	—	—
本 発 明 例	35	ABS 100 部	(II)	1.0	310	10.0	44	—
	36		(V)	1.0	353	10.5	42	—
	37		無 添 加	—	230	4.0	25	—
比 較 例	38	ポリブタジエンカルボン酸	シ ラ ン (B)	1.0	295	4.8	29	—
			ポリブタジエンカルボン酸	1.0	248	4.3	32	—

(注) ポリエチレン : 日本ユニカー社製、NUC-9025

ポリプロピレン : 宇部興産社製、J-605H

ゴ ム : 日本合成ゴム社製、SBR1502

A B S : 鐘ヶ淵化学社製、カネエースMUH

シラン (A) :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ シラン (B) :  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 

シラン (C) : イソプロピルトリイソステアロイルチタネート

シラン (D) : イソプロピルトリ (ジオクチルフォスファト) チタネート

ポリブタジエンカルボン酸 : Mn=1000、1,2-ビニル 90%、1,4-トランス 10%

\* 1 : 成形物試験片を水中に3日間浸漬後の測定データ

\* 2 : 成形物試験片を水中に4日間浸漬後の測定データ

\* 3 : DCPO 0.5 部添加した。

\* 4 : ZnO 5.0、ステアリン酸 1.0、  
ジベンゾチアルジスルフィド 1.0、  
テトラメチルチウラムモノスルフィド 1.0、  
イオウ 2.0 (各部) 添加した。

## 実施例 8

5 g のヘンシュルミキサーにウォラストナイト 500 部を仕込んで混合攪拌しつつ、本発明のシラン変性ブタジエン系重合体 (I) ~ (IV) を固形分約 10 % になる如くトルエンにて希釈した溶液 50 部を 20 分間にわたり徐々に添加し、更に約 30 分間混合攪拌した後、取り出して 60 ° で 1 時間乾燥した。

次に、前記の処理したウォラストナイト 50 部とジアリルフタレート樹脂オリゴマー（大阪曹達社製、ダイソーダップ L）50 部とをボールミル中で 3 時間混練した後、更にジアリルフタレート（東京化成社製）40 部を加えて 1 時間混練した。

次いで、このものにシクロヘキサノンパーオキサイド 1 部を加えて均一に混合した後減圧脱泡処理したものを深さ 2 mm、8 mm の型に各々流し込み、再び減圧脱泡した後プレスで軽く押えながら 150 ° で 2 分間加熱した。かくして得られた充

填ジアリルフタレート樹脂の引張り強度、曲げ強度及びアイゾット衝撃強度の諸物性を測定した。

その結果を第 3 表に示す。

尚、深さ 2 mm の型で成型したものを引張り強さの測定に、又、深さ 8 mm の型で成型したものを曲げ強度及びアイゾット衝撃強さの測定に用いた。

第 3 表

試 験 No	表 面 処 理 剤		物 性		
	シ ラ ン 変 性 ブタジエン系重合体 他	使 用 量 (対ウォラストナイト) 不揮発分重量 %	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイゾット衝撃強度 (kg · cm/cm)
本 発 明	1 (I)	1.0	288	670	5.6
	2 (II)	1.0	302	638	5.9
	3 (III)	1.0	308	623	5.7
	4 (IV)	1.0	293	655	4.9
	5 (V)	1.0	288	648	5.2
	6 (VI)	1.0	287	675	5.8
比 較 例	7 無 添 加	—	265	540	4.7
	8 シ ラ ン (C)	1.0	260	540	4.6
	9 ポリブタジエンカルボン酸	1.0	272	540	4.6

(注) ポリブタジエンカルボン酸 : 前出

シ ラ ン (C) : 前出

## 実施例 9

炭酸カルシウム（白石工業社製、シルバー W）100部を5ℓのヘンシュルミキサー中に仕込んで混合攪拌しつつ、本発明のシラン変性ブタジエン系重合体溶液（Ⅳ）を固形分約10%になる如くトルエンにより希釈した溶液10部を40分間にわたり徐々に滴下し、更に約1時間混合攪拌した後、取り出して60℃で1時間乾燥した。

次いで、この前処理した炭酸カルシウム充填剤14部又は25部に後記で示す各種添加剤の部数、酸化チタン（石原産業社製、R-820）を3部加えて混合し、これに塩化ビニル樹脂（三菱モンサルタント社製、ビニカ37M）の粉末を40部加えて約2分間混合した後、更に塩化ビニル樹脂を60部加えて3分間混合したコンパウンドを185～190℃の熱ロールにかけて10分間良く混練した。

次いで、この混練物を200℃に加熱したプレスに挟み、約3分間予熱した後40～50kg/

cm<sup>2</sup>の圧力下で2分間加圧せしめ、各々の試験用試料を作製し、これらのメルトインデックス測定による加工性と曲げモデュラス、引張り強度及びアイゾット衝撃値などの諸物性について試験した。その結果を第4表に示す。

本発明の表面処理剤の使用により、物性の向上のみならず、メルトインデックスが大幅に向上して加工性の向上が認められる。

添加剤	三塩基性硫酸鉛	1.0 部
	二塩基性ステアリン酸鉛	0.5 "
	ステアリン酸鉛	2.0 "
	ステアリン酸カルシウム	0.5 "

尚、参考比較例としてポリブタジエンカルボン酸（前出）、又は有機チタン化合物であるシラン（C）（前出）、シラン（D）（前出）を用いて同様に試験を行い、その結果を第4表に示す。

第 4 表

試 験 No	塩 化 ビニル樹脂	炭 酸 カルシウム	酸 化 チタン	表 面 処 理 剤		物 性			加 工 性	
				シ ラ ン 変 性 ブタジエン系重合体 他	使 用 量 (対 充 填 剤 不揮発分重量%)	曲 げ モデュラス (kg/mm <sup>2</sup> )	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm)	メルトインデックス (g/10分)	
本 発 明	1	100 部	14 部	3 部	(IV)	1.0	350	480	7.3	3.9
	2		25 "		(IV)	1.0	360	470	6.2	2.8
比 較 例	3	100 部	14 部	3 部	無 添 加	—	328	375	4.3	1.9
	4		25 "		"	—	450	280	2.2	1.0
	5		14 "		ポリブタジエンカルボン酸	1.0	355	420	5.2	2.9
	6		25 "		"	1.0	360	410	3.8	2.2
	7		14 "		シ ラ ン (C)	1.0	320	380	4.4	2.0
	8		25 "		"	1.0	340	360	2.6	1.4
	9		14 "		シ ラ ン (D)	1.0	330	390	4.6	2.3
	10		25 "		"	1.0	355	370	2.8	1.5

(注) ポリブタジエンカルボン酸、シラン (C)、シラン (D) : 前 出

## 実施例 10

トリクレン蒸気洗滌器で良く脱脂洗滌したせん断接着強度試験用銅板（日本テストパネル工業社製、25mm×100mm×1.6mm）を本発明のシラン変性ブタジエン系重合体溶液（Ⅰ）～（Ⅳ）をトルエンにより希釈して固形分を約3%の溶液としたものに約2分間浸漬し、引揚後2分間風乾した後、更に60℃で2分間乾燥した。

この処理銅板12.5mmの長さの部分を重ねてその間に0.05mmポリエチレンフィルム（タマポリ製）を挟み、150℃において5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で2分間圧着させた。この時のせん断接着強度を測定し、その結果を第5表に示す。

第 5 表

	試験 No.	シ ラ ン 変 性 ブタジエン系重合体 他	せん断接着強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
本 発 明	1	(Ⅰ)	5.0
	2	(Ⅱ)	4.7
	3	(Ⅲ)	5.3
	4	(Ⅳ)	5.4
	5	(Ⅴ)	5.0
	6	(Ⅵ)	4.5
比 較 例	7	無 処 理	2.1
	8	シ ラ ン (A)	4.3
	9	シ ラ ン (C)	2.1
	10	ポリブタジエン- カルボン酸	2.8

(注) シラン(A)、シラン(C) : 前出  
ポリブタジエンカルボン酸 : 前出

## 実施例 11

トリクロロエチレン蒸気洗滌器中で脱脂洗滌した銅板（日本テストパネル工業社製、JIS G-3141、0.5×50×150mm）を本発明のシラン変性ブタジエン系重合体（Ⅰ）～（Ⅳ）の各3%トルエン溶液中に3分間浸漬し、引揚後2分間風乾した後、更に60℃で2分間乾燥した。

次いで、予めアクリル系樹脂（大日本インキ社製、アクリディックA-166）1000部に対し、酸化チタン（石原産業社製、R-830）500部をボールミルで2時間混練した塗料を前記の各処理銅板上に6ミルドクターブレードを用いて塗布した後、1週間室温乾燥し、更に120℃で15分間焼付を行い、再び室温で1週間放置した後、クロスカット法による密着性試験を行った。その結果を第6表に示す。

第 6 表

	試験 No.	シ ラ ン 変 性 ブタジエン系重合体 他	* 密着性
本 発 明	1	(Ⅰ)	75/100
	2	(Ⅱ)	65/100
	3	(Ⅲ)	86/100
	4	(Ⅳ)	77/100
	5	(Ⅴ)	65/100
	6	(Ⅵ)	44/100
比 較 例	7	無 処 理	0/100
	8	シ ラ ン (A)	30/100
	9	ポリブタジエンカルボン酸	32/100
	10	シ ラ ン (C)	10/100
	11	シ ラ ン (D)	35/100

(注) ポリブタジエンカルボン酸 : 前出  
シラン(A)、(C)、(D) : 前出

\* : JIS K-5400に準拠（試験片上の塗膜を1mm角でカットし100個のゴパン目をつくりセロテープ剥離した後の塗膜残存個数）

〔発明の効果〕

実施例により示された如く、本発明のシラン変性ブタジエン系重合体からなる表面処理剤はその少量を以って固体表面処理剤を処理することにより、次に列挙する優れた諸効果が得られる。

i) 分散性、親和性の向上による加工性の改良

ii) 固体表面の高分子系との反応性向上による

引張り強度、衝撃強度、曲げ強度、接着強

度および密着性等の改良

以上の如く、本発明のシラン変性ブタジエン系重合体からなる表面処理剤は固体の表面を改質することにより、高分子系を複合、貼合わせ若しくは塗料にした系の加工性、諸物性の改良に極めて優れた効果があり、かつ使用時の処理方法が簡単であるため、広く産業上に利用可能である。

出願人 日本曹達株式会社

代理人 伊 藤 晴 之

横 山 吉 美